

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2004-296435

(43)Date of publication of application : 21.10.2004

(51)Int.Cl.

H01M 4/96

H01M 4/88

H01M 8/10

(21)Application number : 2004-065236

(71)Applicant : TORAY IND INC

(22)Date of filing : 09.03.2004

(72)Inventor : KIDAI MASAYUKI

KONO SHUNJI

(30)Priority

Priority number : 2003067764    Priority date : 13.03.2003    Priority country : JP

(54) ELECTRODE CATALYST LAYER, ITS MANUFACTURING METHOD, AND SOLID POLYMER TYPE FUEL CELL USING THE SAME

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an electrode catalyst layer excellent in liquid permeability, gas diffusibility, electronic conductivity, and proton conductivity.

SOLUTION: A catalyst-polymer compound material containing a catalyst carrier carbon particle and a polymer has a 3D mesh porous structure. Because the manufacturing method of the electrode catalyst layer uses a wet solidifying method to produce a catalyst-polymer solution composition, the produced electrode catalyst layer is high in void content, and excellent in liquid permeability and gas permeability. An electrode and a membrane electrode assembly (MEA) using the electrode catalyst layer are thus excellent in output property, because the electrode catalyst has the above mentioned properties.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than

the examiner's decision of rejection or  
application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

JP 2004-296435 A 2004.10.21

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2004-296435

(P2004-296435A)

(43) 公開日 平成16年10月21日(2004.10.21)

(51) Int. Cl. <sup>7</sup>	F I	テーマコード (寄附)
H01M 4/96	H01M 4/96	5H018
H01M 4/88	H01M 4/88	5H026
H01M 8/10	H01M 8/10	

審査請求 未請求 請求項の数 20 O L (全 20 頁)

(21) 出願番号 特願2004-65236 (P2004-65236)  
 (22) 出願日 平成16年3月9日 (2004.3.9)  
 (31) 優先権主張番号 特願2003-67764 (P2003-67764)  
 (32) 優先日 平成15年3月13日 (2003.3.13)  
 (33) 優先権主張国 日本国 (JP)

(出願人による申告) 平成15年度新エネルギー・産業技術総合開発機構、固体高分子形燃料電池システム技術開発事業、固体高分子形燃料電池要素技術開発等事業委託研究、産学協力再生特別措置法第30条の適用を受ける特許出願

(71) 出願人 000003159  
 東レ株式会社  
 東京都中央区日本橋室町2丁目2番1号  
 (72) 発明者 希代 聖幸  
 滋賀県大津市園山1丁目1番1号東レ株式会社滋賀事業場内  
 河野 俊司  
 滋賀県大津市園山1丁目1番1号東レ株式会社滋賀事業場内  
 Fターム(参考) 5H018 AA07 AS02 AS03 BB00 BB03  
 BB05 BB06 BB08 BB12 DD08  
 EE03 EE05 EE06 EE08 EE16  
 EE17 EE18 EE19 HH03 HH04  
 HH05

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 電極触媒層およびその製造方法ならびにそれを用いた固体高分子型燃料電池

## (57) 【要約】

【課題】 液体の浸透性、ガス拡散性、電子電導性、プロトン伝導性に優れた電極触媒層を提供すること。

【解決手段】 触媒担持カーボン粒子とポリマを含む触媒-ポリマ複合体が、三次元網目多孔質構造であることを特徴とする電極触媒層である。

この電極触媒層の製造方法は、触媒-ポリマ溶液組成物を湿式凝固法により作製することにより、空孔率が高く液体の浸透性とガス透過性に優れた電極触媒層が得られる。

この電極触媒層を用いた電極および膜-電極複合体(MEA)は、上記特性を有する電極触媒層を用いているため、高出力特性に優れる。

【選択図】 なし

19

(2)

JP 2004-296435 A 2004.10.21

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

液体燃料を用いる固体高分子型燃料電池用電極触媒層であって、少なくとも触媒担持カーボン粒子と 1 種以上のポリマとを含む触媒-ポリマ複合体が、三次元方向に網目状の微多孔質構造を有していることを特徴とする電極触媒層。

## 【請求項 2】

三次元網目微多孔質構造を有する電極触媒層の厚さが  $10\ \mu\text{m}$  以上、 $200\ \mu\text{m}$  以下であることを特徴とする請求項 1 に記載の電極触媒層。

## 【請求項 3】

三次元網目微多孔質構造を有する電極触媒層に含まれる触媒金属重量が  $1\text{ mg/cm}^2$  以上、 $7\text{ mg/cm}^2$  以下であることを特徴とする請求項 1 または 2 に記載の電極触媒層。

## 【請求項 4】

三次元網目微多孔質構造を有する電極触媒層に含まれるカーボン重量が  $0.2\text{ mg/cm}^2$  以上、 $4\text{ mg/cm}^2$  以下であることを特徴とする請求項 1 から 3 のいずれかに記載の電極触媒層。

## 【請求項 5】

三次元網目微多孔質構造を有する電極触媒層に含まれるポリマ重量が  $0.2\text{ mg/cm}^2$  以上、 $5\text{ mg/cm}^2$  以下であることを特徴とする請求項 1 から 4 のいずれかに記載の電極触媒層。

## 【請求項 6】

三次元網目微多孔質構造における微多孔の内径が、 $0.05\sim 5\ \mu\text{m}$  であることを特徴とする請求項 1 から 5 のいずれかに記載の電極触媒層。

## 【請求項 7】

三次元網目微多孔質構造における空孔率が、 $10\sim 95\%$  であることを特徴とする請求項 1 から 6 のいずれかに記載の電極触媒層。

## 【請求項 8】

触媒-ポリマ複合体に含まれるポリマが、プロトン交換基を有する 1 種以上のポリマであることを特徴とする請求項 1 から 7 のいずれかに記載の電極触媒層。

## 【請求項 9】

触媒-ポリマ複合体に含まれるポリマが、フッ素原子を含む 1 種以上のポリマであることを特徴とする請求項 1 から 8 のいずれかに記載の電極触媒層。

## 【請求項 10】

触媒-ポリマ複合体に含まれる触媒担持カーボンが、白金、金、パラジウム、ルテニウム、イリジウムのうちの少なくとも 1 種以上を含むことを特徴とする請求項 1 から 9 のいずれかに記載の電極触媒層。

## 【請求項 11】

三次元網目微多孔質構造を有する電極が、アノードであることを特徴とする請求項 1 から 10 のいずれかに記載の電極触媒層。

## 【請求項 12】

三次元網目微多孔質構造を有する電極が、カソードであることを特徴とする請求項 1 から 11 のいずれかに記載の電極触媒層。

## 【請求項 13】

均一に分散された触媒粒子を含むポリマ溶液からなる触媒-ポリマ溶液組成物を基材に塗布した後に、この塗布層をポリマに対する凝固溶媒と接触させて、触媒-ポリマ溶液組成物の凝固と溶媒抽出とを同時に行うこと（以下、湿式凝固法という）を特徴とする電極触媒層の製造方法。

## 【請求項 14】

触媒-ポリマ溶液組成物を電極基材に塗布した後に、湿式凝固を行うことを特徴とする請求項 13 に記載の電極触媒層の製造方法。

## 【請求項 15】

(3)

JP 2004-296435 A 2004.10.21

触媒-ポリマ複合体を基材上に作製した後に複合体を基材から剥がして触媒層を作製することを特徴とする請求項13または14に記載の電極触媒層の製造方法。

【請求項16】

少なくとも、触媒担持カーボン粒子と1種以上のポリマとを含む触媒-ポリマ複合体が、三次元方向に網目状の微多孔質構造を有していることを特徴とする請求項1から12のいずれかに記載の電極触媒層と電極基材とからなる電極。

【請求項17】

少なくとも、触媒担持カーボン粒子と1種以上のポリマとを含む触媒-ポリマ複合体が、三次元方向に網目状の微多孔質構造であることを特徴とする請求項1から12のいずれかに記載の電極触媒層、電極基材、高分子固体電解質膜からなる膜-電極複合体。 19

【請求項18】

液体燃料を用い請求項16に記載の電極からなる固体高分子型燃料電池。

【請求項19】

液体燃料を用い請求項17に記載の膜-電極複合体からなる固体高分子型燃料電池。

【請求項20】

請求項18あるいは19の燃料電池を駆動源とする携帯機器あるいは移動体。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、液体燃料を用いる固体高分子型燃料電池に用いられる電極触媒層、それを用いた電極、およびその製造方法に関するものである。 20

【背景技術】

【0002】

燃料電池は、排出物が少なく、かつ高エネルギー効率で環境への負担の低い発電装置である。このため、近年の地球環境保護への高まりの中で再び脚光を浴びている。従来の大規模発電施設に比べ、比較的小規模の分散型発電施設、自動車や船舶など移動体の発電装置として、将来的にも期待されている発電装置である。また、小型移動機器、携帯機器の電源としても注目されており、ニッケル水素電池やリチウムイオン電池などの二次電池に替わり、携帯電話やパソコンなどへの搭載が期待されている。

【0003】

固体高分子型燃料電池においては、水素ガスを燃料とする従来の固体高分子型燃料電池（以下、PEFCと記載する）に加えて、液体燃料のメタノール水溶液を直接供給するダイレクトメタノール型燃料電池（以下、DMFCと記載する）も注目されている。DMFCは、従来のPEFCに比べて出力が低いものの、燃料が液体で改質器を用いないために、エネルギー密度が高くなり、一充填あたりの携帯機器の使用時間が長時間になるという利点がある。

【0004】

燃料電池は通常、発電を担う反応の起こるアノードとカソードの電極と、アノードとカソード間のイオン伝導体となる電解質膜とが、膜-電極複合体（MEA）を構成し、このMEAがセパレータによって挟まれたセルをユニットとして構成されている。ここで、電極は、燃料液体や気体の供給や生成物の放出と集（給）電を行う電極基材（ガス拡散電極あるいは集電体とも云う）と、実際に電気化学的反應場となる電極触媒層とから構成されている。 40

【0005】

たとえば、固体高分子型燃料電池のアノード電極では、メタノール水溶液などの燃料がアノード電極の触媒層で反応してプロトン、電子と二酸化炭素を生じ、電子は電極基材にプロトンは高分子固体電解質へと伝導し、二酸化炭素は系外に排出される。このため、アノード電極には、液体燃料の浸み込み、ガスの拡散性、電子伝導性、イオン伝導性が良好なことが要求される。

子固体電解質から伝導してきたプロトンと、電極基材から伝導してきた電子とが反応して水を生成する。このため、カソード電極においては、ガス拡散性、電子伝導性、イオン伝 50

(4)

JP 2004-296435 A 2004.10.21

導性とともに、生成した水を効率よく排出することも必要となる。特にDMFCにおいては、電解質膜を透過したメタノールと酸素あるいは空気などの酸化ガスがカソード電極の触媒層で、二酸化炭素と水を生成する反応も起こる。このため、従来のPEFCよりも生成水が多くなるため、さらに効率よく水を排出することが必要となる。

【0006】

このような要求を満たすために、これまで電極触媒層にはさまざまな検討が加えられてきた。ガス拡散性を向上させた例（特許文献1～3）や、プロトン伝導性を向上させた例（特許文献4～6）がこれまで報告されている。

【0007】

これらの文献には、ガス拡散性向上を目的として多孔化触媒層にするために、触媒担持カーボンやポリマ（プロトン伝導性向上のためにはプロトン交換樹脂を用い、生成水の排出性向上のためにはPTFE（ポリテトラフルオロエチレン）を用いる）の粒径を大きくした例や、プロトン伝導性向上を目的として、触媒担持カーボンとプロトン交換樹脂を混ぜて触媒層を作製した例や触媒層にプロトン交換樹脂を塗布した後にプロトン交換膜と接合した例などが、知られている。

【0008】

また、三次元網目微多孔質構造を有する電極触媒層が報告されている（特許文献7）。

【特許文献1】特開平8-88007号公報

【特許文献2】特開平7-183035号公報

【特許文献3】特開平6-203852号公報

【特許文献4】特開平4-329264号公報

【特許文献5】特開平7-296818号公報、

【特許文献6】特開平7-254420号公報

【特許文献7】特開2000-353528号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0009】

前述のように、燃料電池用の電極には、電極触媒層、電極基材（集電体）ともに下記のような課題がある。

【0010】

電極触媒層においては、液体の浸透性、ガス透過性、電子伝導性、プロトン伝導性が良好なことが要求されている。液体の浸透性やガス拡散性を良好にするためには空隙を大きくすること、つまり粗な構造であることが必要である。それに対して、電子伝導性を良好にするためには触媒層中の導電剤カーボン間の接触抵抗を下げること、つまり密な構造が必要となる。プロトン伝導性についても、触媒層に加えるプロトン伝導物質（プロトン交換樹脂）が連続的につながった構造、つまり密な構造が必要となる。

【0011】

このように電極触媒層に求められる構造は、液体の浸透性やガス拡散性には粗な構造が求められ、電子伝導性やプロトン伝導性には密な構造が求められるという二律背反となっている。このため、従来の触媒層においては、液体の浸透あるいはガス拡散と電子伝導あるいはプロトン伝導との両立は充分とはいえなかった。

【0012】

また、電解質膜表面と電極触媒層の界面の接着性は出力に影響すると推定されるが、今までの電極触媒層構造では十分な接着性を得ることができなかった。

【0013】

本発明は、上記課題を解決し、高性能な電極触媒層およびその製造方法並びに電極触媒層を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0014】

本発明は、上記課題を解決するために下記構成を有する。

(5)

JP 2004-296435 A 2004.10.21

「液体燃料を用いる固体高分子型燃料電池用電極触媒層であって、少なくとも、触媒担持カーボン粒子と1種以上のポリマとを含む触媒-ポリマ複合体が、三次元方向に網目状の微多孔質構造を有していることを特徴とする電極触媒層。」

すなわち、本発明の電極触媒層は、少なくとも触媒担持カーボン粒子と1種以上のポリマを含む触媒-ポリマ複合体が、三次元網目微多孔質構造であることを特徴とする。

【0015】

また、本発明の電極触媒層の製造方法は、少なくとも均一に分散された触媒粒子を含むポリマ溶液からなる触媒-ポリマ溶液組成物を基材に塗布した後に、この塗布層をポリマに対する凝固溶媒と接触させて、触媒-ポリマ溶液組成物の凝固と溶媒抽出とを同時に行うことを特徴とする。

19

【0016】

また、本発明の電極は、少なくとも、触媒担持カーボン粒子と1種以上のポリマとを含む触媒-ポリマ複合体が、三次元方向に網目状の微多孔質構造を有していることを特徴とする上記電極触媒層と電極基材とから成ることを特徴とする。

【0017】

また、本発明の液体燃料を用いる燃料電池は上記電極触媒層が適用されてなることを特徴とする。

【0018】

さらに、本発明の移動体は、上記燃料電池を電力供給源としてなることを特徴とする。

【発明の効果】

20

【0019】

本発明は、液体燃料を用いる固体高分子型燃料電池において、少なくとも、触媒担持カーボン粒子と1種以上のポリマとを含む触媒-ポリマ複合体が、三次元方向に網目状の微多孔質構造を有することを特徴とする電極触媒層であるが、これにより、触媒層内のプロトン伝導性と電子伝導性を維持しつつ微多孔化構造が得られるため、燃料や反応生成物の移動促進により高性能することが可能となる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0020】

以下、本発明の好ましい実施の形態を説明する。

【0021】

30

本発明の電極触媒層は、少なくとも触媒担持カーボン粒子と1種以上のポリマとを含む触媒-ポリマ複合体が、三次元方向に網目状の微多孔質構造（以下、単に三次元網目微多孔質構造という）を有していることを特徴とする。以下、その内容を詳細に説明する。

【0022】

従来、ポリマのみを湿式凝固する例はあるが、発明者らは鋭意検討の結果、触媒担持カーボンなどの触媒粒子を分散させたポリマ溶液組成物を湿式凝固することで得られる触媒-ポリマ複合体の三次元網目微多孔質構造が、優れた燃料電池性能を発現する電極触媒層となることを見いだしたものである。すなわち、本発明における触媒-ポリマ複合体は、触媒粒子を含んだポリマ複合体であって、この複合体が三次元網目微多孔質構造となることが特徴である。なお、「三次元網目微多孔構造」とは、触媒-ポリマ複合体が立体的に繋がった三次元状の網目構造をしている状態をいう。

40

【0023】

本発明における三次元網目微多孔質構造を有する電極触媒層は、燃料として水素などの気体よりもメタノールなどの液体を燃料とする固体高分子型燃料電池においてその効果を発揮することを見出したことも、本発明のポイントである。例えば前述のDMFCにおいては、アノード電極においては、燃料のメタノール水溶液の供給と反応生成物の二酸化炭素の排出が必要であるため、水素燃料のPEFCよりもより一層の十分な空隙が必要となる。また、DMFCにおいては、燃料のメタノールが電解質膜中をアノード極からカソード極に透過するメタノールクロスオーバー（MCO）が起こる。このため、カソードでは透過したメタノールが空気と反応して水を生成することから、水素燃料PEFCに比

50

(6)

JP 2004-296435 A 2004.10.21

べて大量の水放出のために、より一層の十分な空隙が必要となる。

【0024】

本発明における三次元網目微多孔質構造を有する電極触媒層は、その厚さが $10\mu\text{m}$ 以上 $200\mu\text{m}$ 以下であることが好ましい実施態様である。電極触媒層の厚さが $10\mu\text{m}$ 未満あるいは $200\mu\text{m}$ を超えると、触媒層中の液体や気体等の物質移動に対する微多孔質構造の効果が得られない可能性がある。

【0025】

本発明における三次元網目微多孔質構造を有する電極触媒層は、触媒金属重量が $1\text{mg}/\text{cm}^2$ 以上、 $7\text{mg}/\text{cm}^2$ 以下であることが好ましい実施態様である。触媒金属量は、蛍光X線分析やICP発光分析により分析することができ、例えば、MEAから電極触媒層を掻き取り、含まれるポリマを溶媒で溶かした後に、残った触媒金属とカーボンから蛍光X線分析などにより触媒金属量を求めることが可能である。触媒金属重量が $1\text{mg}/\text{cm}^2$ 未満であると発電性能が低くなる可能性がある。また、触媒金属量が $7\text{mg}/\text{cm}^2$ を超えると電極触媒層が厚くなりすぎるために性能が低下、あるいはコスト高となる可能性がある。

【0026】

本発明における三次元網目微多孔質構造を有する電極触媒層は、カーボン重量が $0.2\text{mg}/\text{cm}^2$ 以上、 $4\text{mg}/\text{cm}^2$ 以下であることが好ましい実施態様である。電極触媒層中のカーボン量は、例えばMEAから電極触媒層を掻き取り、含まれるポリマを溶媒で溶かした後に、残った触媒金属とカーボンから触媒金属を差し引いて求めることが可能である。カーボン重量が $0.2\text{mg}/\text{cm}^2$ 未満あるいは $4\text{mg}/\text{cm}^2$ を超えると、触媒層中の液体や気体等の物質移動に対する微多孔質構造の効果が得られない可能性がある。

【0027】

本発明における三次元網目微多孔質構造を有する電極触媒層は、電解質ポリマ重量が $0.2\text{mg}/\text{cm}^2$ 以上、 $5\text{mg}/\text{cm}^2$ 以下であることが好ましい実施態様である。電極触媒層中の電解質ポリマ量は、例えばMEAから電極触媒層を掻き取り、含まれるポリマを溶媒で溶かした後に、溶かした電解質ポリマの重量評価などで求めることが可能である。電解質ポリマ重量が $0.2\text{mg}/\text{cm}^2$ 未満であると発電性能が得られない可能性がある。また、 $5\text{mg}/\text{cm}^2$ を超えると、触媒層中の液体や気体等の物質移動に対する微多孔質構造の効果が得られない可能性がある。

【0028】

本発明における触媒-ポリマ複合体の三次元網目微多孔質構造は、その微多孔径が $0.05\sim 5\mu\text{m}$ であることが好ましい。より好ましくは、 $0.1\sim 1\mu\text{m}$ である。微多孔径は、走査型電子顕微鏡 (SEM) などで、表面を撮影した写真から、20個以上好ましくは100個以上の平均から求めることができ、通常は100個で測定する。湿式凝固法によって製造された場合の本発明の微多孔質構造の触媒層は、微多孔径の分布が広いのでできるだけ多くの孔径の平均をとることが好ましい。

【0029】

三次元網目微多孔質構造の空孔率は、 $10\sim 95\%$ であることが好ましい。より好ましくは $50\sim 90\%$ である。空孔率は、触媒層全体積から触媒-ポリマ複合体の占める体積を減じたものを触媒層全体積で除した百分率 (%) である。触媒層は、電極基材、プロトン交換膜、それ以外の基材に塗布した後に湿式凝固を行うが、触媒層を単独で空孔率を求めることが困難な場合には、電極基材、プロトン交換膜、それ以外の基材の空孔率を予め求めておき、これら基材と触媒層とを含む空孔率を求めた後に、触媒層単独での空孔率を求めることも可能である。

【0030】

電極触媒層は、空孔率が大きくガス拡散性や生成水の排出が良好であり、かつ電子電導性やプロトン伝導性も良好である。従来の多孔化では、触媒粒子径や添加ポリマの粒子径を増大させたり、造孔剤を用いて空孔を形成するなどが行われているが、このような多孔化方式では触媒担持カーボン間やプロトン交換樹脂間の接触抵抗が電極触媒層に比べて大

(7)

JP 2004-296435 A 2004.10.21

きくなってしまう。それに対して、本発明の湿式凝固法による三次元網目微多孔質構造では、触媒担持カーボンを含んだポリマ複合体が三次元網目状になっているので、このポリマ複合体を電子やプロトンが伝導しやすく、さらに微多孔質構造のためガス拡散性や生成水の排出も良好な構造となっている。

#### 【0031】

触媒-ポリマ複合体の触媒担持カーボンに含まれる触媒は特に限定されるものではないが、プロトン化反応の効率の点から白金、金、パラジウム、ルテニウム、イリジウムなどの貴金属触媒が好ましく用いられる。また、これらの貴金属触媒の合金、混合物など、2種以上の元素が含まれていても構わない。また、上記の触媒金属のみの微粒子を含んでいても好ましい実施態様である。この場合、触媒金属微粒子が触媒金属担持カーボンを上回る重量であっても構わない。

#### 【0032】

触媒-ポリマ複合体の触媒担持カーボンに含まれるカーボンは特に限定されるものではないが、チャンネルブラック、サーマルブラック、ファーネスブラックなどのカーボンブラックが、電子導性と比表面積の大きさから好ましいものである。オイルファーネスブラックとしては、キャボット社製バルカンXC-72、バルカンP、ブラックパールズ880、ブラックパールズ1100、ブラックパールズ1300、ブラックパールズ2000、リーガル400、ライオン社製ケッチェンブラックEC、三菱化学社製#3150、#3250などが挙げられ、アセチレンブラックとしては電気化学工業社製デンカブラックなどが挙げられる。特に、キャボット社製のバルカンXC-72Rが好ましく用いられる。

#### 【0033】

触媒-ポリマ複合体に用いられるポリマとしては、特に限定されるものではないが、触媒粒子を良く分散し、燃料電池内の酸化-還元雰囲気中で劣化しないポリマが好ましい。このようなポリマとしては、フッ素原子を含むポリマが挙げられ、特に限定されるものではないが、たとえば、ポリフッ化ビニル(PVF)、ポリフッ化ビニリデン(PVDF)、ポリヘキサフルオロプロピレン(FEP)、ポリテトラフルオロエチレン、ポリパーフルオロアルキルビニルエーテル(PFA)など、あるいはこれらの共重合体、これらモノマ単位とエチレンやスチレンなどの他のモノマとの共重合体、さらには、ブレンドなども用いることができる。また、耐熱・耐酸化性ポリマも好ましい。この様なポリマとして例えば、ポリイミド(PI)、ポリフェニレンスルフィドスルホン(PPSS)、ポリスルホン(PSF)、ポリフェニレンスルフィド(PPS)、ポリフェニレンオキシド(PPO)、ポリエーテルケトン(PEK)、ポリエーテルエーテルケトン(PEEK)、ポリエーテルスルホン(PES)、ポリエーテルエーテルスルホン(PEES)、ポリベンゾイミダゾール(PBI)などが挙げられる。さらに、ポリフォスファゼン(PPho)などを主骨格とするものも好ましく用いられる。

#### 【0034】

この中でも、ポリフッ化ビニリデン(PVDF)やヘキサフルオロプロピレン-フッ化ビニリデン共重合体は、非プロトン性極性溶媒を用い、プロトン性極性溶媒などを凝固溶媒とする湿式凝固法により、本発明の三次元網目微多孔質構造を有する触媒-ポリマ複合体が得られる点で、特に好ましいポリマである。これらポリマの溶媒としてはN-メチルピロリドン(NMP)、ジメチルホルムアミド(DMF)、ジメチルアセトアミド(DMAC)、プロピレンカーボネート(PC)、ジメチルイミダゾリジノン(DMI)などが挙げられ、凝固溶媒としては水や、メタノール、エタノール、イソプロパノールなどの低級アルコール類などのほか、酢酸エチルや酢酸ブチルなどのエステル類、芳香族系あるいはハロゲン系の種々の有機溶剤が用いられる。

#### 【0035】

本発明の触媒-ポリマ複合体のポリマとしては、触媒層内のプロトン伝導性を向上させるためにプロトン交換基を有するポリマも好ましいものである。このようなポリマに含まれるプロトン交換基としては、スルホン酸基、カルボン酸基、リン酸基などがあるが特に

(8)

JP 2004-296435 A 2004.10.21

限定されるものではない。また、このようなプロトン交換基を有するポリマも、特に限定されることなく選ばれるが、フルオロアルキルエーテル側鎖とフルオロアルキル主鎖とから構成されるプロトン交換基を有するポリマが好ましく用いられる。たとえば、DuPont社製のNafion (DuPont社の商標。以下同様。)なども好ましいものである。また、プロトン交換基を有する上述のフッ素原子を含むポリマや、エチレンやスチレンなどの他のポリマ、これらの共重合体やブレンドであっても構わない。

#### 【0036】

Nafionのポリマ溶液は、市販のNafion膜を非プロトン性極性溶媒に溶かしても良いし、Aldrich社製の水-メタノール-イソプロパノール混合溶媒のNafion溶液あるいはこのNafion溶液を溶媒置換したものを用いても良い。この場合、湿式凝固の際の凝固溶媒は、Nafion溶液の溶媒により適宜決められるべきものであるが、Nafion溶液の溶媒が非プロトン性極性溶媒である場合には、凝固溶媒としては水やアルコール類、エステル類のほか、種々の有機溶媒などが好ましく、水-メタノール-イソプロパノール混合溶媒などの場合には、酢酸ブチルなどのエステル類、種々の有機溶媒が好ましく用いられる。

#### 【0037】

触媒-ポリマ複合体に用いられるポリマは、上記のフッ素原子を含むポリマやプロトン交換膜を含むポリマを共重合あるいはブレンドして用いることも好ましいものである。特にポリフッ化ビニリデン、ポリ(ヘキサフルオロプロピレン-フッ化ビニリデン)共重合体などと、プロトン交換基にフルオロアルキルエーテル側鎖とフルオロアルキル主鎖を有するNafionなどのポリマを、ブレンドすることは電極性能の点から好ましいものである。

#### 【0038】

触媒-ポリマ複合体の主たる成分は触媒担持カーボンとポリマであり、それらの比率は必要とされる電極特性に応じて適宜決められるべきもので特に限定されるものではないが、触媒担持カーボン/ポリマの重量比率で5/95~95/5が好ましく用いられる。特に固体高分子型燃料電池用電極触媒層として用いる場合には、触媒担持カーボン/ポリマ重量比率で40/60~85/15が好ましいものである。

#### 【0039】

触媒-ポリマ複合体には、触媒担持カーボンに担持している前述のカーボンのほか、電子導電性向上のために種々の導電剤を添加することも好ましい実施態様となる。このような導電剤としては、前述の触媒担持カーボンに用いられるカーボンと同種のカーボンブラックに加えて、種々の黒鉛質や炭素質の炭素材、あるいは金属や半金属が挙げられるが特に限定されるものではない。このような炭素材としては、前述のカーボンブラックのほか、天然の黒鉛、ピッチ、コークス、ポリアクリロニトリル、フェノール樹脂、フラン樹脂などの有機化合物から得られる人工黒鉛や炭素などがある。これらの炭素材の形態としては、粒子状のほか繊維状のものも用いることができる。また、これら炭素材を後処理加工した炭素材も用いることが可能である。これら導電材の添加量としては、触媒-ポリマ複合体に対する重量比率として1~80%が好ましく、5~50%がさらに好ましい。

#### 【0040】

三次元網目微多孔質構造を有する触媒-ポリマ複合体の製造方法としては、湿式凝固法、延伸法、抽出法によるものが好ましい。湿式凝固法は、触媒-ポリマ溶液組成物を塗布した後に、この塗布層をポリマに対する凝固溶媒と接触させて、触媒-ポリマ溶液組成物の凝固析出と溶媒抽出とが同時に行なわれる。延伸法は、予め触媒-ポリマ複合体のシートを作製し、延伸して微多孔化する。また、抽出法は、予め造孔剤となる化合物を含んだ触媒-ポリマ複合体シートを作製し、溶媒に浸漬して造孔剤を抽出することで微多孔化する方法である。

#### 【0041】

この触媒-ポリマ溶液組成物は、ポリマ溶液中に触媒担持カーボンが均一に分散したものである。触媒担持カーボンとポリマは前述のものが好ましく用いられる。ポリマを溶かす溶媒については、用いられるポリマに応じて適宜決められるべきもので、特に限定されるものではない。ポリマ溶液は触媒担持カーボンを良く分散していることが重要である。

(9)

JP 2004-296435 A 2004.10.21

分散状態が悪い場合には、湿式凝固の際に、触媒担持カーボンとポリマとが複合体を形成することができず、ポリマのみが三次元網目微多孔質構造を有することになり、本発明の特徴とは異なる実施態様となる。

【0042】

塗布方法については、触媒-ポリマ溶液組成物の粘度や固形分などに応じた塗布方法が選択され、特に限定されるべきものではないが、ナイフコーター、バーコーター、スプレー、ディップコーター、スピンコーター、ロールコーター、ダイコーター、カーテンコーターなどの一般的な塗布方法が用いられる。

【0043】

一方、ポリマを湿式凝固させる凝固溶媒についても特に限定されるものではないが、用いられるポリマを凝固析出しやすく、かつポリマ溶液の溶媒と相溶性がある溶媒が好ましい。湿式凝固が実際に行われる凝固溶媒との接触方法についても、特に限定されるものではないが、凝固溶媒に基材ごと浸漬する、塗布層のみを凝固溶媒の液面に接触させる、凝固溶媒を塗布層にシャワリングあるいはスプレーする、など特に限定されるものではない。

【0044】

この触媒-ポリマ溶液組成物が塗布される基材については、電極基材や固体電解質の何れにおいても塗布、その後に湿式凝固を行うことが可能である。また、電極基材や固体電解質以外の基材に塗布し、その後に湿式凝固を行い、三次元網目微多孔質構造を作製した後に、この触媒層を電極基材や固体電解質に転写あるいは挟持させても良い。この場合の基材としては、ポリテトラフルオロエチレン (PTFE) のシート、あるいは表面をフッ素やシリコン系の離型剤処理したガラス板や金属板なども用いられる。

【0045】

触媒-ポリマ複合体が形成される電極基材としては、燃料電池に一般に用いられる電極基材が特に限定されることなく用いられる。たとえば、導電性無機物質を主たる構成材とする多孔質導電シートなどが挙げられ、この導電性無機物質としては、ポリアクリロニトリルからの焼成体、ピッチからの焼成体、黒鉛及び膨張黒鉛などの炭素材、ステンレスチール、モリブデン、チタンなどが例示される。導電性無機質の形態は繊維状あるいは粒子状など特に限定されない。なかでも、東レ製カーボンペーパー TGP シリーズ、SO シリーズ、E-T E K 社製カーボンクロスなどが好ましく用いられる。

【0046】

本発明の電極触媒層は、前述の電極基材と高分子固体電解質膜とを組み合わせることにより膜-電極複合体 (MEA: Membrane Electrode Assembly) とすることも好ましい実施態様である。

【0047】

高分子固体電解質膜としては、通常の燃料電池に用いられる電解質であれば特に限定されるものではないが、プロトン交換膜が本発明の燃料電池性能を発現するうえで好ましく用いられる。プロトン交換膜のプロトン交換基としては、スルホン酸基、カルボン酸基、リン酸基など特に限定されるものではない。

【0048】

このプロトン交換膜は、スチレン-ジビニルベンゼン共重合体などの炭化水素系と、フルオロアルキルエーテル側鎖とフルオロアルキル主鎖とから構成される共重合体のパーフルオロ系に大別され、燃料電池が用いられる用途や環境に応じて適宜選択されるべきものである。また、部分的にフッ素原子置換した部分フッ素膜も好ましく用いられる。パーフルオロ膜では、DuPont 社製 Nafion、旭化成製 Aciplex、旭硝子製 Flemion などが例示され、部分フッ素膜では、トリフルオロスチレンスルホン酸の重合体やポリフッ化ビニリデンにスルホン酸基を導入したものなどがある。

【0049】

プロトン交換膜は 1 種のポリマばかりでなく、2 種以上のポリマの共重合体やブレンドポリマ、2 種以上の膜を貼り合わせた複合膜、プロトン交換膜を不織布や多孔フィルムな

(10)

JP 2004-296435 A 2004.10.21

どで補強した膜なども用いることができる。

#### 【0050】

本発明の高分子固体電解質膜を構成するアニオン性基含有ポリマとしては、特に限定されるものではなく、スルホン酸基、ホスホン酸基、リン酸基、カルボン酸基などのアニオン性基を有するポリマが用いられる。例えば、ポリマ主鎖にスルホン基（ $-\text{SO}_2-$ ）、オキシ基（ $-\text{O}-$ ）、チオ基（ $-\text{S}-$ ）、カルボニル基（ $-\text{CO}-$ ）、エステル基（ $-\text{COO}-$ ）、アミド基（ $-\text{NRCO}-$ ）、イミド基などを含むポリマが好ましく用いられる。具体的には、ポリフェニレンスルフィドスルホン、ポリフェニレンスルフィド、ポリフォスファゼン、ポリイミド、およびポリスルホン（PSF）、ポリフェニレンオキシド（PPO）、ポリエーテルケトン（PEK）、ポリエーテルエーテルケトン（PEEK）<sup>10</sup>、ポリベンゾイミダゾール（PBI）、ポリエーテルスルホン（PES）などの耐熱・耐酸化性ポリマが好ましく用いられる。中でもポリフェニレンスルフィドスルホン、ポリフェニレンスルフィド、ポリフォスファゼン、ポリイミド、ポリベンゾイミダゾール、ポリスルホンは、主鎖に水が配位すること好ましく用いられる。また、これらのポリマは2種類以上、組み合わせて使用することもできる。

#### 【0051】

本発明の高分子固体電解質膜を構成するポリマは、ポリマ分子鎖が拘束されていることも好ましいものであり、その方法は特に限定されるものではなく、架橋や内部貫入高分子網目などによる方法が挙げられる。分子鎖の拘束は強いほど自由水の取り込みが抑制できるが、イオン伝導性が低下する可能性がある。このため、分子鎖の拘束度合いは必要特性<sup>20</sup>に応じて適宜選ぶ必要がある。分子鎖を拘束する具体的方法はポリマに架橋可能な官能基を導入し分子同士で架橋させたり、別の架橋可能な高分子を用いて内部貫入高分子網目（IPN）構造とする方法などがある。別に架橋可能な高分子を用いたIPN構造とする方法としては、ジビニルベンゼンやジアクリレートなどの炭素を3次元架橋体とするものや、シロキサンなどの炭素以外の元素を架橋点とする3次元架橋体などが挙げられる。

#### 【0052】

本発明の高分子固体電解質膜がIPN構造を有する場合、炭素以外の元素を架橋点とする3次元架橋体の作製方法において、炭素以外の元素からなるアルコキシド化合物を用いて架橋体を作製することも好ましい実施態様である。このアルコキシド化合物は、加水分解可能であることが好ましく、さらにこの加水分解可能な化合物および／またはその加水分解物とアニオン性基を有するポリマを含む溶液を用いると、内部貫入高分子網目構造<sup>30</sup>を形成しやすくなり好ましい。特に、アルコキシド化合物の縮合反応を利用して、IPN構造を作製することも好ましい作製方法である。また、混合する微粒子が表面官能基を有する場合には、アルコキシド化合物の縮合反応により、架橋体と微粒子とが化学結合を有し一体化され、MCO低減やプロトン伝導度向上への効果が大きなるものとなる。

#### 【0053】

本発明では固体高分子電解質膜が、多孔質フィルムに電解質ポリマが充填されてなることも可能であり、この様にして得られた固体高分子電解質は膨潤による変形が抑制され、好ましいものである。多孔質フィルムは、ランダム方向に開孔した三次元網目微多孔、膜厚方向に開孔した貫通孔など特に限定されるものではない。<sup>40</sup>

#### 【0054】

本発明の高分子固体電解質に用いられる多孔質フィルムの好ましい作製方法としては、例えばフォトリソグラフィ、レーザー穿孔、ニードルパンチング、湿式凝固あるいは延伸および抽出などによる微多孔質製膜方などの加工方法を適用することができる。

#### 【0055】

多孔質フィルムに上記プロトン伝導体を充填する方法は特に限定されるものではない。たとえば、アニオン性基を有するポリマを溶液として、多孔質フィルムへの塗工あるいは浸漬することにより空隙内への充填が可能となる。空隙内への充填を容易にするために超音波を使用したり、減圧にするのも好ましく、これらを塗工あるいは浸漬時に併用するとさらに充填効率が向上し好ましい。また、アニオン性基を有するポリマの前駆体であるモノ<sup>50</sup>

(11)

JP 2004-296435 A 2004.10.21

ノマを空隙内に充填した後に空隙内で重合する、あるいはモノマを気化してプラズマ重合を行う、などの方法を行っても良い。

【0056】

膜-電極複合体の製造方法としては、特に限定されるものではない。触媒-ポリマ複合体からなる電極触媒層が電極基材上に作製されている場合には、この触媒層付き電極基材をプロトン交換膜などの電解質と接合するが、この接合条件についても触媒層あるいは電気化学装置の特性に応じて適宜決められるべきものである。また、触媒-ポリマ複合体からなる電極触媒層がプロトン交換膜などの固体電解質に作製されている場合には、この触媒層付き固体電解質を電極基材と接合するが、この接合条件についても触媒層あるいは電気化学装置の特性に応じて適宜決められるべきものである。

19

【0057】

また、本発明の電極触媒層、および電極触媒層と電極基材とからなる電極、あるいは電極触媒層と電極基材と高分子固体電解質膜からなる膜-電極複合体(MEA)は、ダイレクタメタノール形燃料電池に適用することができる。

【0058】

さらに、本発明の電極触媒層を用いた燃料電池の用途としては、特に限定されることなく考えられるが、固体高分子型燃料電池において有用な用途である移動体あるいは携帯機器の電力供給源が好ましいものである。特に、携帯電話、ノートパソコン、PDA、デジタルカメラ、ビデオカメラなどの携帯機器が好ましく、乗用車、バス、トラックなどの自動車や船舶、鉄道なども好ましい移動体である。

20

【実施例】

【0059】

以下、本発明の詳細につき実施例を用いて、各手順に従ってさらに説明する。

【0060】

実施例1

(1) カソード電極の作製

A. カソード触媒-ポリマ組成物の調製

DuPont社製Nafion溶液に、触媒担持カーボン(触媒:Pt、カーボン;Cabot社製VulcanXC-72R、白金担持量;50重量%)とイソプロパノールを加え、良く撹拌して触媒-ポリマ組成物を調製した。

30

【0061】

B. カソード触媒-ポリマ組成物の塗布および湿式凝固

予め撥水処理(PTFEを20重量%含浸し焼結する)を行った電極基材(京レ製カーボンバー-TGP-H-060)に、前記(1)で調製した触媒-ポリマ組成物を塗布した。塗布直後に、これを基材ごと酢酸ブチルに含浸後に乾燥して、電極基材上に湿式凝固法による触媒-ポリマ複合体から成るカソード電極を作製した。

(2) アノード電極の作製

A. アノード触媒-ポリマ組成物の調製

DuPont社製Nafion溶液に、触媒担持カーボン(触媒:Pt-Ru(1:1)、カーボン;Cabot社製VulcanXC-72R、白金担持量;30重量%)とイソプロパノールを加え、良く撹拌して触媒-ポリマ組成物を調製した。

40

【0062】

B. アノード触媒-ポリマ組成物の塗布および湿式凝固

前記(1)B.と同様にアノード電極を作製した。

(3) 膜-電極複合体(MEA)の作製および評価

A. 膜-電極複合体(MEA)の作製

前記(1)、(2)で作製した電極と電解質膜(DuPont社製Nafion117)を用い、ホットプレス法によりMEAを作製した。電解質膜は予め膨潤させておき、これを電極ではさみ、90℃、1時間、50kgf/cm<sup>2</sup>でプレスした。

50

【0063】

(12)

JP 2004-296435 A 2004.10.21

## B. MEAの評価

前記A項で作製したMEAを燃料電池評価セルを用い、燃料電池性能評価（電流－電圧（I－V）測定）を行った。セル温度は20℃、アノードには1Mメタノール水溶液を流し、カソードには空気を流した。また、電流密度40mA/cm<sup>2</sup>において、交流インピーダンス法により、電流振幅4mA/cm<sup>2</sup>、測定周波数1MHz～100mHzにて、反応抵抗（Nyquistプロットにおける交流成分としての円弧）を求めた。結果を表1および表2に示した。

【0064】

## C. 電極触媒層の評価

前記A項で作製したMEAの、アノード電極触媒層およびカソード電極触媒層からそれぞれ電極触媒層の一定面積を掻き取り、N-メチル-2-ピロリドン（NMP）を用いて電解質ポリマ（Nafion）を溶かし、ろ過後の固形分から蛍光X線法により触媒金属量を求め、さらに固形分から触媒金属量を差し引くことでカーボン量を求めた。さらに、電解質ポリマを溶かしたNMP溶液を乾固して電解質ポリマ量を求めた。結果を表1および表2に示した。

【0065】

この触媒層をSEM観察すると、触媒－ポリマ複合体が三次元網目微多孔質構造を有しており、微多孔径は平均0.5μm、空孔率は50%であった。アノード電極触媒層の厚さは50μm、カソード電極触媒層の厚さは100μmであった。図1がその断面のSEM観察写真である。

【0066】

## 比較例1

## (1) カソード電極の作製

## A. カソード触媒－ポリマ組成物の調製

実施例1(1)Aと同様に、カソード電極触媒－ポリマ組成物を調製した。

【0067】

## B. カソード触媒－ポリマ組成物の塗布

実施例1(1)Bと同様に、予め撥水処理を行った電極基材に、前記(1)で調製した触媒－ポリマ組成物を塗布し、これを直ちに加熱送風乾燥機にて乾燥して、電極基材上に電極触媒層を設けたカソード電極を作製した。

## (2) アノード電極の作製

## A. アノード触媒－ポリマ組成物の調製

実施例1(2)Aと同様にアノード電極触媒－ポリマ組成物を調製した。

【0068】

## B. アノード触媒－ポリマ組成物の塗布

比較例1(1)Bと同様にアノード電極を作製した。

## (3) 膜－電極複合体（MEA）の作製および評価

## A. 膜－電極複合体（MEA）の作製

比較例1(1)、(2)で作製した電極を用い、実施例1(3)Aと同様にMEAを作製した。

【0069】

## B. MEAの評価

比較例1(3)Aで作製したMEAを実施例1(3)Bと同様に評価した。結果を表1および表2に示した。

【0070】

## C. 電極触媒層の評価

比較例1(3)Aで作製したMEAのアノード電極触媒層およびカソード電極触媒層を、実施例1(3)Cと同様に評価した。結果を表1および表2に示した。

【0071】

この触媒層をSEM観察を図2に示す。触媒－ポリマ複合体が三次元網目微多孔質構造を有しておらず、微多孔は観察されなかった。

(13)

JP 2004-296435 A, 2004.10.21

## 【0072】

## 実施例2

## (1) カソード電極の作製

比較例1(1)と同様に、カソード電極を作製した。

## (2) アノード電極の作製

実施例1(2)と同様に、アノード電極を作製した。

## (3) 膜-電極複合体(MEA)の作製および評価

実施例1(3)と同様に、MEAを作製、評価を行った。結果を表1および表2に示した。

## 【0073】

## 実施例3

## (1) カソード電極の作製

実施例1(1)と同様に、カソード電極を作製した。

## (2) アノード電極の作製

比較例1(2)と同様に、アノード電極を作製した。

## (3) 膜-電極複合体(MEA)の作製および評価

実施例1(3)と同様に、MEAを作製、評価を行った。結果を表1および表2に示した。

## 【0074】

## 実施例4

## (1) カソード電極の作製

比較例1(1)と同様に、カソード電極を作製した。

## (2) アノード電極の作製

電極触媒層に含まれる電解質ポリマに、スルホン化ポリエーテルエーテルケトンを用い、湿式凝固の溶媒にジオキサンを用いた以外は、実施例1(2)と同様に、アノード電極を作製した。

## (3) 膜-電極複合体(MEA)の作製および評価

実施例1(3)と同様に、MEAを作製、評価を行った。結果を表1および表2に示した。

## 【0075】

## 実施例5

## (1) カソード電極の作製

電極基材にカーボクロス(E TEK社製)を用いた以外は、実施例1(1)と同様に、カソード電極を作製した。

## (2) アノード電極の作製

電極基材にカーボクロス(E TEK社製)を用いた以外は、実施例1(2)と同様に、アノード電極を作製した。

## (3) 膜-電極複合体(MEA)の作製および評価

実施例1(3)と同様に、MEAを作製、評価を行った。結果を表1および表2に示した。

## 【0076】

## 実施例6

## (1) カソード電極の作製

実施例1(1)と同様に、カソード電極を作製した。

## (2) アノード電極の作製

実施例1(2)と同様に、アノード電極を作製した。

## (3) 膜-電極複合体(MEA)の作製および評価

電解質膜にスルホン化ポリフェニレンオキシドをシランカップリング剤でIPN(内部貫入高分子網目)化したポリマを用いた以外は、実施例1(3)と同様に、MEAを作製、評価を行った。結果を表1および表2に示した。

(14)

JP 2004-296435 A 2004.10.21

## 実施例 7

## (1) カソード電極の作製

電極基材にカーボクロス (E TEK社製) を用いた以外は、実施例 1 (1) と同様に、カソード電極を作製した。

## (2) アノード電極の作製

電極触媒層に含まれるポリマに、ポリフッ化ビニリデン (PVdF) を用い、湿式凝固の溶媒にメタノールを用いた以外は、実施例 1 (2) と同様に、アノード電極を作製した。

## (3) 電解質膜の作製

電解質膜を下記の要領で作製した。

## 【0077】

10

(フルオレニルポリエーテルエーテルケトンの合成)

炭酸カリウム 35 g、

ヒドロキノン 14 g、

4, 4'- (9 H-フルオレン-9-イリデン) ビスフェノール 39 g、

および 4, 4'-ジフルオロベンゾフェノン 48 g

を用いて、N-メチルピロリドン (NMP) 中、170℃で重合を行った。

## 【0078】

重合後、水洗し、多量のメタノールで再沈することで精製を行い、フルオレニルポリエーテルエーテルケトン (以下 F K と略す) を定量的に得た。その重量平均分子量は 11 万であった。

20

## 【0079】

(F K のスルホン化)

室温、N<sub>2</sub>雰囲気下で、上記で得られた重合体 (F K) 11 g をクロロホルムに溶解させた後、激しく攪拌しながらクロロスルホン酸 16 mL をゆっくり滴下し、10 分反応させた。白色沈殿を濾別し、粉碎し、水で十分洗浄した後、乾燥し、目的のスルホン化された F K (以下 S F K と略す) を得た。

## 【0080】

得られた S F K は、スルホン酸基密度 2.5 mmol/g であった。

## 【0081】

(製膜)

30

上記で得られた S F K を、N, N-ジメチルアセトアミド溶液としてガラス基板上に流延塗布し、100℃にて 3 時間乾燥し、溶媒を除去して、製膜した。

## 【0082】

得られた膜は、膜厚 220 μm であり、無色透明の柔軟な膜であった。

## (4) 膜-電極複合体 (MEA) の作製および評価

電解質膜に前記 (3) で作製した S F K を用い、ホットプレス時間を 10 分にした以外は実施例 1 (3) と同様に、MEA を作製、評価を行った。結果を表 1 および表 2 に示した。

## 実施例 8

40

## (1) カソード電極の作製

実施例 1 (1) と同様に、カソード電極を作製した。

## (2) アノード電極の作製

電極基材にカーボクロス (E TEK社製) を用い、電極触媒層に含まれるポリマに、ポリスルホン (PSf) を用い、湿式凝固の溶媒にメタノールを用いた以外は、実施例 1 (2) と同様に、アノード電極を作製した。

## (3) 膜-電極複合体 (MEA) の作製および評価

実施例 1 (3) と同様に、MEA を作製、評価を行った。結果を表 1 および表 2 に示した。

## 実施例 9

## (1) カソード電極の作製

実施例 1 (1) と同様に、カソード電極を作製した。

50

(15)

JP 2004-296435 A 2004.10.21

## (2) アノード電極の作製

触媒-ポリマ組成物を電解質膜に塗布し、これを湿式凝固する以外は、実施例 1 (2) と同様に、アノード電極を作製した。

## (3) 膜-電極複合体 (MEA) の作製および評価

電解質膜に塗工したアノードに撥水処理を行った電極基材 (TGP-H-060) を配置する以外は、実施例 1 (3) と同様に、MEA を作製、評価を行った。結果を表 1 および表 2 に示した。

## 実施例 10

## (1) カソード電極の作製

電極触媒層に含まれる電解質ポリマに、ポリフッ化ビニリデン (PVdF) を用い、湿式凝固の溶媒にメタノールを用いた以外は、実施例 1 (1) と同様に、カソード電極を作製した。

## (2) アノード電極の作製

電極触媒層に含まれる電解質ポリマに、実施例 7 (3) で作製した S F K を用い、湿式凝固の溶媒に水を用いた以外は、実施例 1 (2) と同様に、アノード電極を作製した。

## (3) 膜-電極複合体 (MEA) の作製および評価

実施例 1 (3) と同様に、MEA を作製、評価を行った。結果を表 1 および表 2 に示した。

## 実施例 11

## (1) カソード電極の作製

実施例 1 (1) と同様に、カソード電極を作製した。

## (2) アノード電極の作製

電極触媒層に含まれるポリマに、PVdF 5.0 重量%と Nafion 5.0 重量%とからなるポリマを用いた以外は、実施例 1 (2) と同様に、アノード電極を作製した。

## (3) 膜-電極複合体 (MEA) の作製および評価

実施例 1 (3) と同様に、MEA を作製、評価を行った。結果を表 1 および表 2 に示した。

## 実施例 12

## (1) カソード電極の作製

実施例 1 (1) と同様に、カソード電極を作製した。

## (2) アノード電極の作製

電極触媒層に含まれるポリマに、PVdF 7.0 重量%とポリフェニレンスルフィド (PPS) 3.0 重量%とからなるポリマを用い、湿式凝固の溶媒にメタノールを用いた以外は、実施例 1 (2) と同様に、アノード電極を作製した。

## (3) 膜-電極複合体 (MEA) の作製および評価

実施例 1 (3) と同様に、MEA を作製、評価を行った。結果を表 1 および表 2 に示した。

【0083】

(16)

JP 2004-296435 A 2004.10.21

【表 1】

表 1

アノード触媒層

	触媒	電解液/電解質	電解液/電解質	厚さ μm	金属量 mg/cm <sup>2</sup>	カーボン量 mg/cm <sup>2</sup>	ポリマ量 mg/cm <sup>2</sup>	多孔率 %	空率率 %
実施例 7	Pt-Ru	PVdF	DMAc メタノール	60	3.9	0.7	0.3	0.4	60
実施例 8	Pt-Ru	PSI	DMAc メタノール	64	3.9	0.7	0.6	0.4	55
実施例 9	Pt-Ru	Nafion	アルコール 酢酸ブチル	50	3.9	0.7	1.1	0.5	50
実施例 10	Pt-Ru	SEK	DMAc 水	40	3.9	0.7	0.6	0.4	50
実施例 11	Pt-Ru	PVdF/Nafion	DMAc 酢酸ブチル	45	3.9	0.7	0.6	0.5	54
実施例 12	Pt-Ru	PVdF/PFS	DMAc メタノール	42	3.9	0.7	0.6	0.5	57

DMAc: ジメチルアセトアミド

PVdF: ポリフッ化ビニリデン

PSI: ポリスルホン

Nafion: DuPont 社製

SEK: スルホン化フルオレンエーテルエーテルケトン

PFS: ポリフエニレンスルフィド

10

20

表 1 (続き)

カソード触媒層

	触媒	電解液/電解質	電解液/電解質	厚さ μm	金属量 mg/cm <sup>2</sup>	カーボン量 mg/cm <sup>2</sup>	ポリマ量 mg/cm <sup>2</sup>	多孔率 %	空率率 %
実施例 7	Pt	Nafion	アルコール 酢酸ブチル	100	2.0	2.0	1.6	0.5	50
実施例 8	Pt	Nafion	アルコール 酢酸ブチル	100	2.0	2.0	1.6	0.5	50
実施例 9	Pt	Nafion	アルコール 酢酸ブチル	100	2.0	2.0	1.6	0.5	50
実施例 10	Pt	PVdF	DMAc メタノール	80	2.0	2.0	0.4	0.5	55
実施例 11	Pt	Nafion	アルコール 酢酸ブチル	100	2.0	2.0	1.6	0.5	50
実施例 12	Pt	Nafion	アルコール 酢酸ブチル	100	2.0	2.0	1.6	0.5	50

30

【0084】

【表 2】

表 2	電極基材		膜	出力 mW/cm <sup>2</sup>	反応抵抗 Ω・cm <sup>2</sup>
	アノード電極	カソード電極			
実施例 1	C/C	C/C	Nafion	20	3.2
比較例 1	C/C	C/C	Nafion	14	7
実施例 2	C/C	C/C	Nafion	17	4.2
実施例 3	C/C	C/C	Nafion	17	4.5
実施例 4	C/C	C/C	Nafion	16	4.2
実施例 5	カーボンクロス	カーボンクロス	Nafion	18	3.8
実施例 6	C/C	C/C	SPPO-BMSIH	17	4.4
実施例 7	C/C	カーボンクロス	SFK	18	3.9
実施例 8	カーボンクロス	C/C	Nafion	17	4.3
実施例 9	C/C	C/C	Nafion	22	2.7
実施例 10	C/C	C/C	Nafion	22	2.9
実施例 11	C/C	C/C	Nafion	17	4.5
実施例 12	C/C	C/C	Nafion	17	4.5

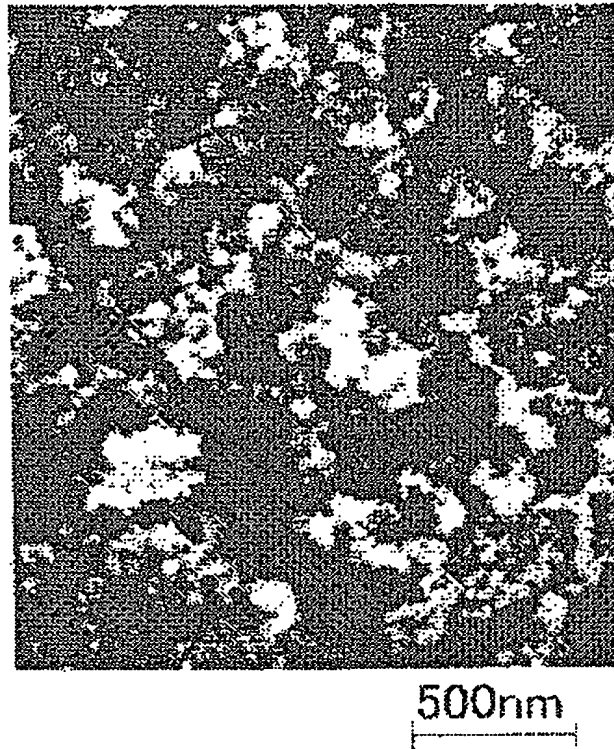
C/C：カーボンペーパー

【図面の簡単な説明】  
【0085】  
【図 1】 実施例 1 で得られた電極触媒層の表面を撮影した SEM 写真  
【図 2】 比較例 1 で得られた電極触媒層の表面を撮影した SEM 写真

(18)

JP 2004-296435 A 2004.10.21

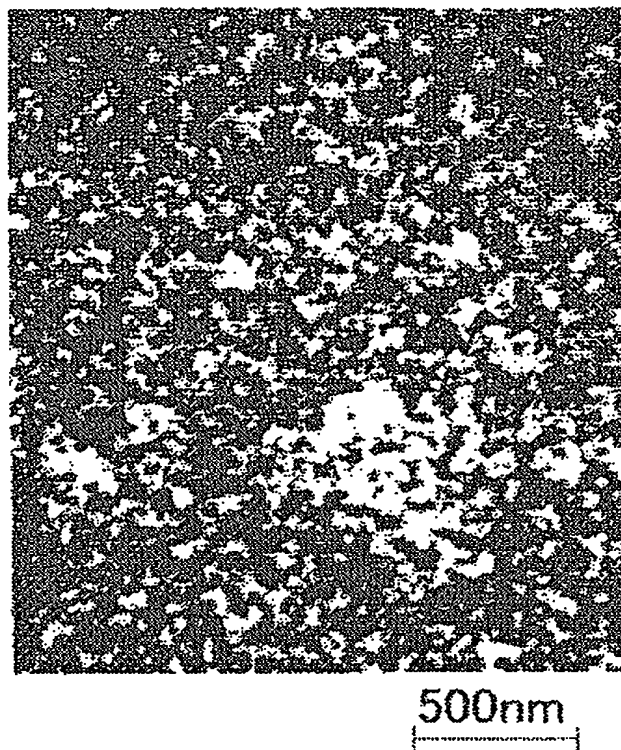
【図 1】



(19)

JP 2004-296435 A 2004.10.21

【図 2】



(20)

JP 2004-296435 A 2004.10.21

---

フロントページの続き

Fターム(参考) 5H026 AA08 BB00 BB04 CX05 EE02 EE05 EE18 EE19 HH03 HH04  
HH05

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☒ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**